Этот доклад с незначительными изменениями был опубликован в сборнике "Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского". Выпуск 25. Пермь 2022. Стр. 3–10. ISBN 978-5-7944-3766-9.

УДК 550.4.02+549.313.2



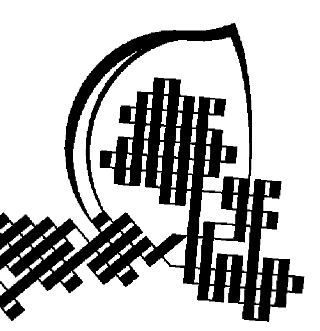
А.А. Авакян
г. Красноярск

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТИБНИТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРОВОДОРОДА И О СОСТАВЕ ЭТИХ РАСТВОРОВ

В результате исследований водных растворов аморфного Sb_2S_3 опровергнуто предположение, что они являются гидрофобными золями. Выявлено, что переход аморфного Sb_2S_3 в раствор представляет собой обратимую реакцию присоединения к нему H_2O и/или H_2S с образованием гидрофильных тиокислот; причём в определённом диапазоне концентраций и pH может существовать истинный (*не* коллоидный) раствор тиосурьмянистой кислоты. Обнаружена возможность кристаллизации стибнита из этих растворов при комнатных условиях. Сделан вывод, что это аналогично тому, как As_2O_3 переходит в раствор, обратимо реагируя с H_2O с образованием существующей только в растворе кислоты H_3AsO_3, автоупаривание раствора которой приводит к её разложению с образованием кристаллов As_2O_3. Обнаружено, что H_2CO_3 (даже насыщенный при комнатных условиях водный раствор CO_2) не разрушает растворы тиосурьмянистых кислот и в сочетании с водонерастворимыми карбонатами является буфером, поддерживающим оптимальный pH для их существования и для кристаллизации стибнита. Поэтому в земной природе нерастворимые карбонаты оказываются спутниками стибнита в большинстве мест.

Ключевые слова: стибнит, антимонит, гидрофобные золи, коллоиды, Sb_2S_3.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2022.3



о настоящей работы считалось, что тиосурьмянистая кислота «неустойчива» и «не существует в кислых растворах, так как распадается» на H_2S и Sb_2S_3 [1]. Соответственно, водные растворы, в которых должна образовываться эта кислота, считались коллоидными растворами Sb_2S_3, причём их называли «типичными гидрофобными золями» [2].

Утверждается [3], что стибнит «по происхождению низкотемпературный, гидротермальный; образуется также в отложениях горячих источников». Кристаллизация препарата из его коллоидного (тем более, лиофобного) раствора заведомо невозможна; поэтому были предприняты эксперименты для исследования этих процессов.

Результаты и их обсуждение

Для исследования реакции сенармонтита с сероводородной водой кусочек микродисперсного (размер частиц 0,008мм) сенармонтита размером 2мм^3 был помещён в пробирку размерами 150×15мм, половина которой была заполнена дистиллированной водой, и тщательно растёрт под слоем воды (стеклянной палочкой). За-

тем через раствор барботировался H_2S до насыщения, причём его пузырьки интенсивно взмучивали сенармонтит. После этого пробирка была установлена с небольшим наклоном и неплотно прикрыта резиновой пробкой. Визуальных изменений не произошло, что связано с практически незаметной водорастворимостью сенармонтита и с его гидрофобностью; раствор не окрасился. Через сутки на нижней (наклонной) стороне пробирки появилось изобилие видимых через микроскоп (с увеличением не менее 100x) тончайших иголок стибнита длиной ≈0,04мм (*фото*-1). Однако через трое суток значительная часть стибнита превратилась в валентинит (*фото*-2), что связано с уменьшением концентрации H_2S в растворе (чтобы этого не происходило, необходимо постоянно поддерживать высокую концентрацию H_2S).

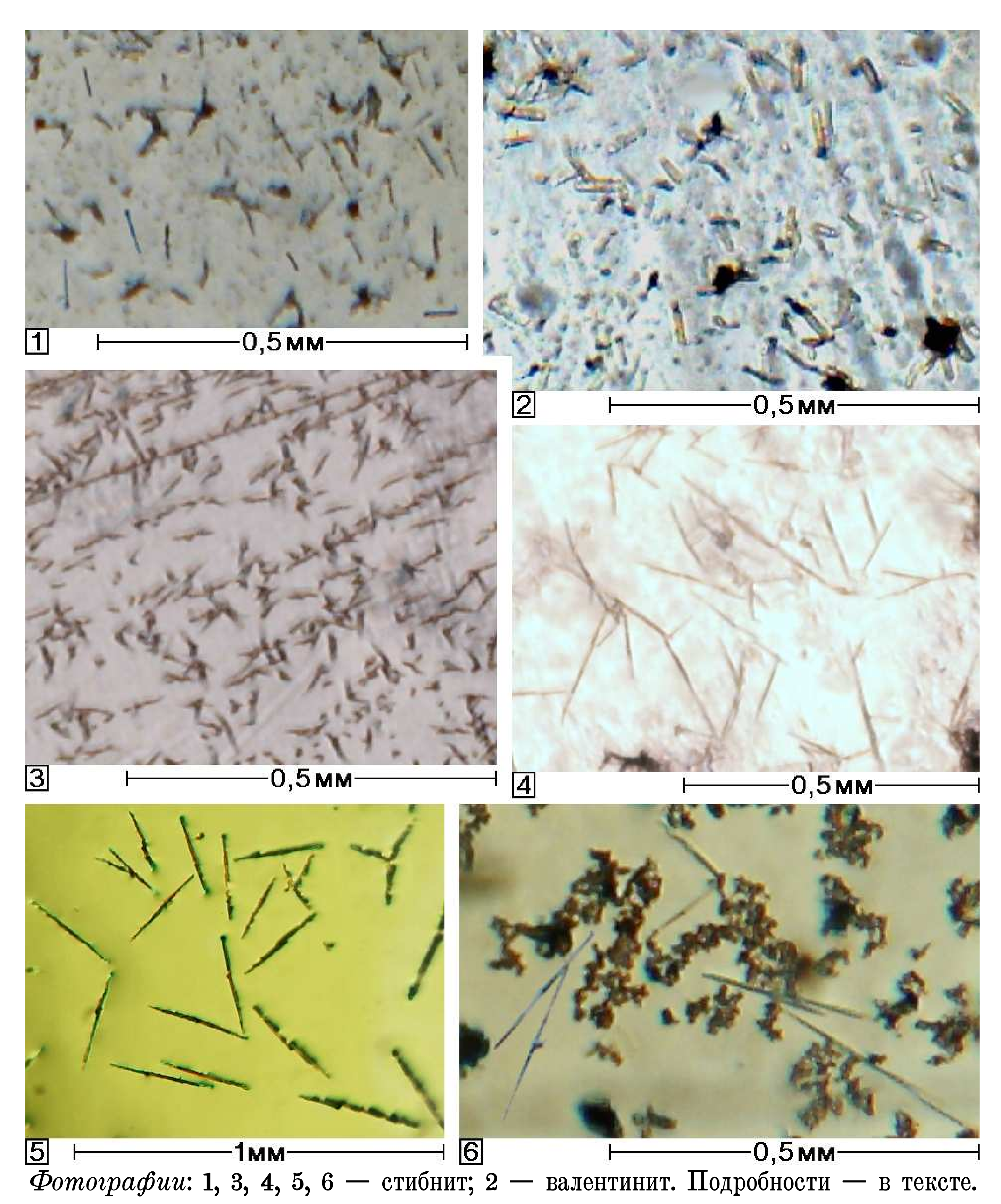
Во время вышеописанного процесса кристаллизации стибнита в растворе присутствовала лишь малозаметная взвесь: — смесь суспензии серы (появившейся от окисления H_2S растворённым в воде O_2) и суспензии исходного Sb_2O_3 (взмученного при пропускании H_2S). Кристаллы стибнита отлагались непосредственно из раствора.

Исследование реакции Na_3SbS_3 с реагентами, образующими с ним H_3SbS_3, дало следующие результаты. Добавление капли крепкого водного раствора Na_3SbS_3 к водному раствору H_2SO_4, имеющему концентрацию 10%, приводит к мгновенному превращению капли в тёмный сгусток аморфного Sb_2S_3. Золь с этим раствором аморфный Sb_2S_3 не образует. Аналогичный результат получается с уксусной кислотой, с лимонной кислотой и с водным раствором $NaHCO_3$ (насыщенный водный раствор которого разбавляется водой вдвое, после чего добавляется капля раствора Na_3SbS_3). В этой реакции $NaHCO_3$ ведёт себя как кислота:

$2Na_3SbS_3 + 6NaHCO_3 = Sb_2S_3\downarrow + 6Na_2CO_3 + 3H_2S\uparrow$.

Однако если каплю не очень крепкого водного раствора Na_3SbS_3 добавить при перемешивании в насыщенный (при комнатных условиях) водный раствор CO_2, взятый в избытке, то результат оказывается иным. Если этого раствора H_2CO_3 достаточно много, то образуется золотисто–светло–жёлтый прозрачный *не* коллоидный раствор, в котором *нет* конуса Тиндаля. В этом растворе можно растворить H_2S до насыщения, и при этом конус Тиндаля *не* появляется. Лишь через часы после насыщения сероводородом на поверхности раствора появляется белёсая (не оранжевая) взвесь суспензии серы (от окисления сероводорода воздухом на поверхности раствора).

Если к этому раствору H_2CO_3 добавить (при перемешивании) больше водного раствора Na_3SbS_3 так, чтобы результирующий раствор был насыщенно–жёлтый, то через несколько минут в нём появляется оранжевая «мутноватость», дающая яркий конус Тиндаля. Этот раствор оказывается весьма устойчивым (может существовать много суток). Если же добавить больше раствора Na_3SbS_3, то раствор делается темнее и при достижении определённой концентрации начинается весьма быстрое выпадение осадка аморфного Sb_2S_3. Раствор после этого за двое суток полностью обесцвечивается.



Фотографии: 1, 3, 4, 5, 6 — стибнит; 2 — валентинит. Подробности — в тексте.

При автоупаривании жёлтого раствора (по окраске — *средней* насыщенности), полученного из Na_3SbS_3 и H_2CO_3 и затем насыщенного H_2S, образуются и растут игольчатые кристаллы стибнита. Например, одна капля водного раствора Na_3SbS_3 средней концентрации добавляется при перемешивании в насыщенный раствор CO_2 в дистиллированной воде объёмом 20мл; затем через полученный раствор пропускается H_2S до насыщения; после чего пловина этого раствора (10мл) наливается на плоскую поверхность прозрачного гидрофобного пластика (получа-

ется «крупная овальная капля»). Кристаллизации способствуют участки с «паутиной царапин» на пластике. Примерно через 18 часов на этих царапинах возникает стибнит: сперва как «точки»; которые затем удлиняются в короткие «палочки». За сутки (от помещения раствора на плоский пластик) вырастают иголки стибнита длиной ≈0,037мм (*фото*-3). Однако после 24 часов появляются явные черты гидролиза соединений сурьмы (раствор полностью «высыхает» за ≈31 час). Поэтому для того, чтобы выращивать иглы стибнита дольше суток, необходимо не реже, чем раз в сутки, насыщать автоупариваемый раствор H_2S. При этом за двое суток в кварцевой миске вырастают иглы длиной ≈0,12мм (*фото*-4). Прозрачный материал удобен для наблюдения в микроскоп через дно.

Важно учитывать, что если раствор Na_3SbS_3 содержит примесь Na_2S в значительном количестве (например, если раствор Na_3SbS_3 создаётся растворением недостатка Sb_2S_3 в избытке водного раствора Na_2S), то кристаллы стибнита по вышеописанной методике *не* образуются (потому что Na_2S с H_2CO_3 образует $NaHCO_3$, чрезмерная концентрация которого мешает кристаллизации стибнита). Кроме того, важно учитывать нестабильность водных растворов Na_3SbS_3 по отношению к воздуху, из которого они быстро поглощают O_2 и CO_2, разлагаясь и окрашиваясь, и по отношению к водорастворимым полисульфидам (например, Na_2S_2), окисляющим Na_3SbS_3 до Na_3SbS_4.

Результат, аналогичный действию H_2CO_3, можно получить и при действии H_2SO_4, но только при использовании избытка воды, в которой содержится лишь следовая концентрация H_2SO_4. Для этого в пробирку размерами 150×15мм наливается дистиллированная вода так, что сверху пробирки без воды остаётся 33мм. В этой воде при тщательном перемешивании растворяется одна капля 37% водного раствора H_2SO_4. К этому раствору при перемешивании добавляется одна капля водного раствора Na_3SbS_3 средней концентрации, и пробирка неплотно прикрывается резиновой пробкой. При этом осадок не выпадает; образуется относительно тёмно–жёлтый раствор, который через несколько минут приобретает оранжевую «мутноватость». Приблизительно за неделю на его поверхности вырастают плавающие игольчатые кристаллы стибнита длиной ≈0,32 мм (*фото*-5). В неплотно прикрытой резиновой пробкой пробирке этот раствор может существовать без изменений месяц.

Свежеосаждённый аморфный Sb_2S_3 способен образовывать с дистиллированной водой весьма стойкие взвеси. Для приготовления раствора, *не* содержащего иных исходных реагентов кроме Sb_2S_3 и H_2O, я предлагаю следующую методику. К небольшому количеству крепкого водного раствора Na_3SbS_3 быстро приливается значительно большее количество водного раствора лимонной кислоты средней концентрации. Сразу же получается аморфный Sb_2S_3 и выделяются пузырьки H_2S. С этим раствором аморфный Sb_2S_3 стойких суспензий не образует и осаждается, оставляя над собой бесцветный раствор. Осадок Sb_2S_3 отфильтровывается через бумажный фильтр, через который затем пропускается избыток воды, чтобы удалить из осадка лимонную кислоту и цитраты натрия. Мокрый осадок помещается на

гладкую впитывающую бумагу и с силой отжимается между её слоями (это позволяет практически полностью удалить из осадка компоненты исходного раствора). *Не* допуская его полного высушивания, ещё влажный осадок перемещается в фарфоровую ступку, в которую налито небольшое количество дистиллированной воды, и несколько минут интенсивно растирается под её слоем; после чего всё содержимое ступки переливается в пробирки, которые неплотно прикрываются резиновыми пробками. Эта методика создаёт густые непрозрачные весьма стойкие суспензии, способные существовать много суток.

Если такая пробирка хранится неподвижно, то за весьма долгое время взвесь немного опускается, оставляя над собой насыщенно–жёлтый относительно прозрачный раствор, внешне неотличимый от ранееописанных растворов, получаемых из Na_3SbS_3 и H_2CO_3.

Если непрозрачный раствор, полученный по вышеописанной методике, оставить на 12 часов и затем отфильтровать через бумажный фильтр, то он остаётся почти таким же непрозрачным, но фильтр позволяет отделить раствор от осадка и от грубодисперсной взвеси. Если через такой профильтрованный раствор (имеющий облик оранжевого морковного сока), находящийся в пробирке, пропускать H_2S до насыщения и затем неплотно прикрыть эту пробирку резиновой пробкой, то за двое суток вырастают плавающие на поверхности раствора (помимо оранжевых микрочастиц) иглы стибнита длиной до ≈0,38мм (*фото*–6). В пробирке с тем же раствором, не насыщавшимся H_2S, иглы стибнита не образуются.

Существуют реагенты, «растворение» которых в действительности представляет собой обратимую химреакцию реагента с «растворителем» с образованием соединения, способного существовать только в растворе. При попытках сконцентрировать такой «раствор» (например, автоупариванием) это соединение разлагается на исходные компоненты, то есть происходит обратная химреакция. Типичный пример — «растворение» арсенолита в воде, в действительности представляющее собой обратимую химреакцию As_2O_3 с H_2O с образованием мышьяковистой кислоты:

$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2H_3AsO_3$.

То есть «раствор арсенолита в воде» — это не суспензия As_2O_3 в H_2O, а это истинный раствор в воде продукта химреакции между ними — H_3AsO_3.

Вышеописанный факт, что Na_3SbS_3 с избытком H_2CO_3 образует истинный (*не* коллоидный) золотисто–светло–жёлтый прозрачный раствор, является опровержением высказанного в [1] утверждения, что тиосурьмянистая кислота (H_3SbS_3) «неустойчива» и «не существует в кислых растворах, так как распадается» на H_2S и Sb_2S_3. Угольная кислота значительно более сильная, чем тиосурьмянистая (даже $NaHCO_3$ вытесняет её из растворимых тиостибитов, см. выше). Поэтому в избытке концентрированной H_2CO_3 вся соль Na_3SbS_3 полностью превращается в $NaHCO_3$ и H_3SbS_3. Таким образом, вышеописанный золотисто–светло–жёлтый прозрачный раствор является *истинным* раствором H_3SbS_3, а не «гидрофобным золем Sb_2S_3».

H_3AsO_3 при автоупаривании её водного раствора разлагается на As_2O_3 и H_2O, а так как эта реакция обратима и идёт достаточно медленно, As_2O_3 выделяется в

виде растущих *кристаллов* (а не в виде аморфной пудры). Точно так же автоупаривание водного раствора H_3SbS_3 (существующей только в разбавленном растворе, как и H_3AsO_3) приводит к её разложению на Sb_2S_3 и H_2S по обратимой реакции, результатом которой являются растущие *кристаллы* — иглы стибнита.

Вышеописанная реакция сенармонтита с сероводородной водой тоже создаёт *истинный* водный раствор тиосурьмянистой кислоты, а когда её концентрация становится выше той, при которой она стабильна, она распадается на *кристаллы* (иглы) Sb_2S_3 и H_2S. Кроме того, этот эксперимент продемонстрировал обратимость реакции Sb_2O_3 с H_2S (растворение сенармонтита и образование стибнита при высокой концентрации сероводорода в воде и гидролиз стибнита в валентинит при понижении его концентрации в воде). Обратимость перехода между Sb_2O_3, H_3SbS_3 и Sb_2S_3 свойственна не только «компактному» аморфному Sb_2S_3, но и его водным суспензиям. Образование жёлтого раствора вверху при отстаивании смеси, полученной растиранием аморфного Sb_2S_3 с дистиллированной водой, который при его насыщении сероводородом образует иглы стибнита, доказывает, что аморфный Sb_2S_3 *реагирует* с сероводородной водой с образованием H_3SbS_3, при последующем разложении которой образуются кристаллы стибнита.

В [4] констатировано, что Sb_2S_3 является полимером. Следовательно, при реакции аморфного Sb_2S_3 с сероводородной водой образуется не только истинный раствор мономерной H_3SbS_3, но и тиополисурьмянистые кисло̀ты. Реакция начинается с поверхности частиц полимера, покрывая её гидрофильными группами «-SH». Аналогичная реакция этого полимера с водой может добавить гидрофильные группы «-OH». То есть аморфный Sb_2S_3 *химически реагирует* с водой и сероводородом (а *не* образует с ними «гидрофобный золь»), образуя смесь истинного раствора H_3SbS_3, раствора гидрофильных тиополисурьмянистых кислот (из которых низкомолекулярные образуют истинный раствор, а высокомолекулярные — коллоидный) и суспензии гидрофильных коллоидных частиц аморфного Sb_2S_3, поверхность которых превращена в гидрофильные тиополисурьмянистые кисло̀ты.

Осаждение Sb_2S_3 из обсуждаемых растворов при добавлении некоторых водорастворимых препаратов интерпретировалось (см., например, [5]) как «коагуляция зо̀ля Sb_2S_3 электролитами». Однако в действительности это процесс *высаливания* соединений (тиосурьмянистых кислот), способных существовать только в растворе, приводящий к их разложению. Пример такого процесса — смешивание насыщенного водного раствора $Ca(HCO_3)_2$ с ацетоном. Гидрокарбонат кальция может существовать только в разбавленном водном растворе, и попытка высолить его ацетоном приводит к его разложению на $CaCO_3$, CO_2 и H_2O. При этом получается золь $CaCO_3$, разрушающийся лишь за ≈12 часов с выпадением чрезвычайно микродисперсного $CaCO_3$. Для сравнения, автоупаривание водного раствора $Ca(HCO_3)_2$ (без ацетона) даёт растущие ромбоэдры кальцита.

Этот пример показывает, что *высаливающие* препараты убирают из раствора «прекурсор» (такой как $Ca(HCO_3)_2$ и H_3SbS_3), постепенное обратимое разложение которого создаёт растущие кристаллы (соответственно, кальцита и стибнита).

При насыщении CO_2 взмученной в воде взвеси $CaCO_3$, углекислый газ не пептизирует осадок $CaCO_3$ в воде, образуя его золь, а химически *реагирует* с ним с образованием истинного раствора водорастворимого гидрокарбоната Ca, который при автоупаривании полученного раствора разлагается с образованием кристаллов кальцита. Образование H_3SbS_3 и её разложение с образованием кристаллов стибнита является аналогом этого процесса. H_3SbS_3 может рассматриваться как «водорастворимый гидросульфид трёхвалентной сурьмы» $Sb(HS)_3$, что делает аналогию с $Ca(HCO_3)_2$ бесспорной:

$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$;

$Sb_2S_3 + 3H_2S \rightleftarrows 2Sb(HS)_3$.

Настоящее исследование выявило условия кристаллизации стибнита из водных растворов. Констатирую, что все вышеописанные синтезы велись при комнатных условиях. Это доказывает, что для кристаллизации стибнита гидротермальные условия (в частности, повышенные температуры) не необходимы. Он может считаться гидрогенным минералом. Для его образования нужны достаточная концентрация *сероводорода* в воде, отсутствие или очень низкое содержание препаратов, *высаливающих* тиосурьмянистые кисло̀ты, и *уровень pH* в определённых границах.

Обнаруженный факт, что даже насыщенный (при комнатных условиях) водный раствор CO_2 не разрушает тиосурьмянистые кисло̀ты, в сочетании с фактом, что спутниками стибнита в земной природе в большинстве мест являются водонерастворимые карбонаты (кальцит, сидерит, ...), указывают, что у̀гольная кислота в сочетании с водонерастворимыми карбонатами играет роль *буфера*, поддерживающего уровень pH, оптимальный для существования этих тиокислот и для кристаллизации стибнита. Таким образом, *присутствие* H_2CO_3 должно считаться важным фактором, благоприятствующим образованию стибнита в природе.

Библиографический список

1. *Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа. Москва. «Химия». 1973. Стр. 396.

2. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. 2-е издание. Москва. «Химия». 1975. Стр. 297.

3. Горная энциклопедия в 5-ти томах. Том 1. Москва. «Советская энциклопедия». 1984. Стр. 134.

4. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. Москва. «Мир». 1979. Стр. 347.

5. *Purnima Sharma.* Chapterwise topicwise engineering entrances solved papers. «Arihant». 2019. Page 458.



ABOUT THE CRYSTALLIZATION OF STIBNITE FROM THE AQUEOUS SOLUTIONS OF HYDROGEN SULPHIDE AND ABOUT THE COMPOSITION OF THESE SOLUTIONS

A.A. Avakyan

solanin@yandex.ru

The aqueous solutions of the amorphous Sb_2S_3 is not the hydrophobic sols. The amorphous Sb_2S_3 reacts with H_2O and/or H_2S (in aqueous solutions); result: — hydrophilic thioacids, same as the As_2O_3 reacts with H_2O ($As_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2H_3AsO_3$); this is a reversible reaction. The arsenous acid decomposes to give crystals of the As_2O_3 (this is a recrystallization process). The solution of the amorphous Sb_2S_3 in the H_2O with H_2S give the crystals of the stibnite, and this process can proceed at room conditions. H_2CO_3 does not decompose this solutions. H_2CO_3 + insoluble carbonates — this is a buffering system, which stabilizes the solutions of antimonous thioacids and, consequently, stabilizes the process of crystallization of stibnite. Therefore, the insoluble carbonates — this is a common associates of stibnite.

Keywords: stibnite, antimonite, hydrophobic sols, colloids, Sb_2S_3.

